

WO03022857

Publication Title:

RARE-EARTH COMPLEX AND PHOTOFUNCTIONAL MATERIAL AND LUMINESCENT DEVICE EACH EMPLOYING THE SAME

Abstract:

Abstract of WO03022857

A rare-earth complex for photofunctional materials which is represented by the general formula in Fig. 1 (wherein Ln represents a rare earth atom; n1 is 2 or 3; n2 is 1 or 2; n3 is 1, 2, 3, or 4; X's are the same or different and each represents hydrogen, deuterium, halogeno, a C1-20 group, hydroxy, nitro, amino, sulfonyl, cyano, silyl, phosphono, diazo, or mercapto; Y's are the same or different and each represents a C1-20 group, hydroxy, nitro, amino, sulfonyl, cyano, silyl, phosphono, diazo, or mercapto; and Z represents hydrogen or deuterium; a photofunctional material comprising a transparent solid support and the rare-earth complex contained therein; and a luminescent device comprising a combination of the photofunctional material with an LED or semiconductor laser.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide cb8

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年3月20日 (20.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/022857 A1(51) 国際特許分類: C07F 9/53, 5/00, C09K 11/06 //
H05B 33/14, F21V 9/16, F21Y 101:02[JP/JP]; 〒600-8815 京都府 京都市 下京区中堂寺栗田
町9番地 Kyoto (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/09073

(22) 国際出願日: 2002年9月5日 (05.09.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-272547 2001年9月7日 (07.09.2001) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 関
西ティー・エル・オー株式会社 (KANSAI TECH-
NOLOGY LICENSING ORGANIZATION CO., LTD.)

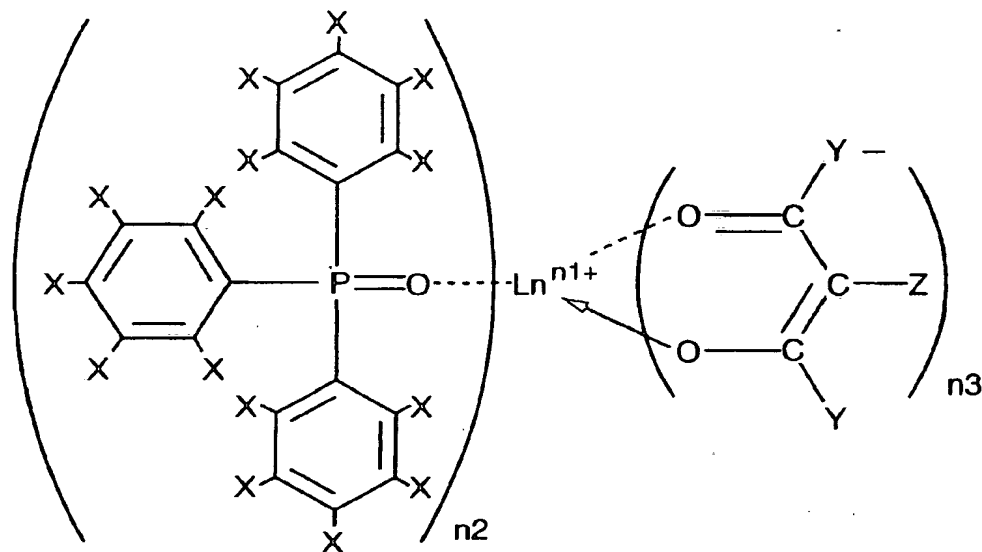
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷川 靖
哉 (HASEGAWA, Yasuchika) [JP/JP]; 〒560-0055 大
阪府 豊中市 柴原町3-2-2 2-102 Osaka (JP).
柳田 祥三 (YANAGIDA, Shozo) [JP/JP]; 〒666-0133
兵庫県 川西市 鶯台2-10-1.3 Hyogo (JP). 和田
雄二 (WADA, Yuji) [JP/JP]; 〒560-0005 大阪府 豊中
市 西緑丘2-2-6 43 Osaka (JP). 島田 順一
(SHIMADA, Junichi) [JP/JP]; 〒607-8112 京都府 京
都市 山科区小山中の川町3-1-3 Kyoto (JP). 川上
養一 (KAWAKAMI, Yoichi) [JP/JP]; 〒525-0029 滋賀
県 草津市 下笠町665-6 Shiga (JP). 藤田 茂夫
(FUJITA, Shigeo) [JP/JP]; 〒612-0854 京都府 京都市
伏見区桃山町島津47-35 Kyoto (JP).

[続葉有]

(54) Title: RARE-EARTH COMPLEX AND PHOTOFUNCTIONAL MATERIAL AND LUMINESCENT DEVICE EACH EM-
PLOYING THE SAME

(54) 発明の名称: 希土類錯体並びにそれを用いた光機能材料及び発光装置

(57) Abstract: A rare-earth complex for photofunctional materials which is represented by the general formula in Fig. 1 (wherein Ln represents a rare earth atom; n1 is 2 or 3; n2 is 1 or 2; n3 is 1, 2, 3, or 4; X's are the same or different and each represents hydrogen, deuterium, halogeno, a C₁₋₂₀ group, hydroxy, nitro, amino, sulfonyl, cyano, silyl, phosphono, diazo, or mercapto; Y's are the same or different and each represents a C₁₋₂₀ group, hydroxy, nitro, amino, sulfonyl, cyano, silyl, phosphono, diazo, or mercapto; and Z represents hydrogen or deuterium; a photofunctional material comprising a transparent solid support and the rare-earth complex contained therein; and a luminescent device comprising a combination of the photofunctional material with an LED or semiconductor laser.

[続葉有]



(74) 代理人: 小林 良平 (KOBAYASI, Ryohei); 〒600-8091
京都府 京都市 下京区 東洞院通四條下ル元恵王子町
37 豊元四條烏丸ビル7階 小林特許商標事務所 Kyoto
(JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

第1図の一般式〔式中、Lnは希土類原子を示し、n1は2または3を示す。n2は1または2を示す。n3は1, 2, 3または4を示す。Xは同一または異なって、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、C₁~C₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基を示す。Yは同一または異なって、C₁~C₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基を示す。Zは水素原子または重水素原子を示す。〕で表される、光機能材料用の希土類錯体、及び、それを透明固体担体に含ませた光機能材料、更には、それとLEDまたは半導体レーザーとの組み合わせによる発光装置。

明 細 書

希土類錯体並びにそれを用いた光機能材料及び発光装置

技術分野

本発明は、有用な光学特性を備えた希土類錯体、並びにそれを応用した光機能材料及び発光装置に関する。

背景技術

電子材料の開発は目覚ましく、オプトエレクトロニクスの分野で光機能材料の開発が多数行われている。例えば、レーザー光線用電子デバイスとして、ネオジウムを含むガラスが実用化されている。しかし、その製造及び加工が難しく、製造費が高いため、用途が限られている。

特開昭64-26583号には、発光性を有するポリマー組成物として、チオフェンおよび CF_3 を置換基として有する β -ジケトン/Eu錯体のアンモニウム塩を含有する樹脂組成物が開示されている。さらに、特願平10-238973には、発光性を有するポリマー組成物として、 CF_3 を置換基として有する重水素化 β -ジケトン/Eu錯体またはスルホネート/Eu錯体を含有する樹脂組成物が開示されている。

しかしながら、これら樹脂組成物は発光特性が未だ満足できるレベルに達していなかった。

それに対し、本件発明者の一部はエネルギーギャップ理論の再検討から始めることにより、1995年に世界で初めて、有機媒体中で発光可能なネオジウム等の希土類金属の一群の錯体の設計に成功した（長谷川靖哉，「有機媒体中で光らないネオジウムをどのように光らせるか？」，化学と工業，第53巻(2000)第2号，pp. 126-130）。これらの一部については特許出願も行った（PCT/JP98/00970=W098/40388公報、特願平10-238973=特開2000-63682公報、特願平11-62298=特開2000-256251公報）。

これら錯体は、350℃という高温においても安定であり光劣化が生じにくく、有機化合物は熱や光照射によって劣化が生じやすいという従来の常識を覆すものである。また、プラスチックやポリマーという樹脂系のホスト材料との親和性も高く、容

易な加工性と相まって次世代の光素子となることが期待されている。

そこで、本願発明者らは、これらの優れた発光特性を有する組成物、およびそれらとLEDまたは半導体レーザーとを組み合わせた発光装置を特許出願した（特願2001-135116号）

本発明者らは、錯体に関して更に研究を続ける中で、吸光・発光特性がさらに優れた組成物を見いだすに至り、今般、その組成物自体、およびそれを用いた光機能材料、更には、それとLEDまたは半導体レーザーとの組み合わせによる発光装置を提供するものである。

発明の開示

本発明に係る組成物は、第1図の一般式(II)で表される希土類錯体である。

第1図の一般式(II)において、Lnは希土類原子を示し、n1は2または3を示す。n2は1または2を示す。n3は1、2、3または4を示す。Xは同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子（F, Cl, Br, I）、 $C_1 \sim C_{20}$ の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基を示す。Yは同一または異なる $C_1 \sim C_{20}$ の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基を示す。Zは水素原子または重水素原子を示す。

各構成要素について、更に詳細に説明する。

$C_1 \sim C_{20}$ の基としては；

* 直鎖又は分枝を有するアルキル基（ C_nH_{2n+1} ； $n=1 \sim 20$ ）、およびパーフルオロアルキル基（ C_nF_{2n+1} ； $n=1 \sim 20$ ）、パークロロアルキル基（ C_nCl_{2n+1} ； $n=1 \sim 20$ ）などの直鎖又は分枝を有するパーハロゲン化アルキル基；

* 直鎖又は分枝を有するアルケニル基（ビニル基、アリル基、ブテニル基）、およびパーフルオロアルケニル基（パーフルオロビニル基、パーフルオロアリル基、パーフルオロブテニル基）、パークロロアルケニル基などの直鎖又は分枝を有するパーハロゲン化アルケニル基；シクロアルキル基（ C_nH_{2n-1} ； $n=3 \sim 20$ ）、およびパーフルオロシクロアルキル基（ C_nF_{2n-1} ； $n=3 \sim 20$ ）、パークロロアルキル基（ C_nCl_{2n-1} ； $n=3 \sim 20$ ）などの直鎖又は分枝を有するパーハロゲン化アルキル基；

シクロアルケニル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、およびパーフルオロシクロアルケニル基、パークロロアルケニル基などのパーハロゲン化アルキル基；

* フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等の芳香族基、およびパーフルオロフェニル基、パーフルオロナフチル基、パーフルオロビフェニル基、パークロロフェニル基、パークロロナフチル基、パークロロビフェニル基などのパーハロゲン化芳香族基；

* ピリジル基等のヘテロ芳香族基、およびパーフルオロピリジル基等のパーハロゲン化ヘテロ芳香族基；

* ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、およびパーフルオロベンジル基などのパーハロゲン化アラルキル基；

等を挙げることができる。

XおよびYで示される $C_1 \sim C_{20}$ の基には、必要に応じて重水素原子、ハロゲン原子（F, Cl, Br, I）、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基などの置換基で置換されていていてもよい。

また、 $C_1 \sim C_{20}$ の基の任意の位置のC-C単結合の間に-O-、-COO-、-CO-を一個または複数個介在させて、エーテル、エステル、ケトン構造としてもよい。

XおよびYがアルケニル基である一般式(II)の希土類錯体を、必要に応じてエチレン、プロピレンなどのオレフィンおよびハロゲン化オレフィン重合させて高分子希土類錯体としてもよい。

一般式(II)で表される化合物において、Yとしては、前記のものが使用可能であるが、特に、希土類錯体あるいは希土類錯体を含む透明固体担体の安定性および発光強度の点を考慮すると、炭素数1～4のアルキル基、パーハロゲン化アルキル基、芳香族基、パーハロゲン化芳香族基、ヘテロ芳香族基、パーハロゲン化ヘテロ芳香族基が好ましく、なかでもパーフルオロアルキル基、芳香族基、ヘテロ芳香族基が最も好ましい。

Ln で表される希土類元素としては、La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luなどのランタン系列元素が挙げられ、好ましくはNd, Eu, Tb, Ybが挙げられる。

n1は2または3であるが、好ましくは3を示す。

n2は1または2であるが、好ましくは2を示す。

n3は1～4のいずれかであるが、好ましくは3を示す。

一般式(II)で表される錯体と重水素化剤を重水素置換反応することにより、請求項1に記載した一般式(I)の錯体(Lが重水素原子Dであるもの)が得られる。用いられる重水素化剤は、重水素を含むプロトン性化合物、具体的には、重水、重水素化メタノール、重水素化エタノールなどの重水素化アルコール、重塩化水素、重水素化アルカリなどが挙げられる。反応を促進させるためにトリメチルアミン、トリエチルアミンなどの塩基剤や添加剤を加えてもよい。重水素置換反応は一般式(II)で表される錯体と重水素化剤を混合することにより得られるが、反応時に非プロトン性の溶媒を加えてもよい。非プロトン性溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン系溶媒、DMSO、DMF等が挙げられる。中でも一般式(II)が溶解可溶な溶媒が好ましい。

また、用いる重水素化剤の量としては、一般式(II)で表される錯体の総量(1重量部とする)に対して1～100重量部程度が例示され、好ましくは1～20重量部程度である。

混合する方法としては特に限定されず、室温から150℃の温度で、好ましくは30℃から100℃の温度で、必要に応じて攪拌下、0.1～100時間、好ましくは0.1～20時間混合すればよい。

攪拌後、重水素化剤および溶媒を留去することにより、一般式(I)で表される錯体を得られる。また、必要に応じて、再結晶、カラムクロマト、昇華等の方法によりさらに精製可能である。

上記の方法により一般式(I)および一般式(II)で表される希土類錯体が調製できる。

本発明に係る希土類錯体の吸光・発光特性については、後に詳しく述べる。

上記有用な吸光・発光特性を有する希土類錯体を透明固体担体に含有させることにより、発光補助体、光学レンズ等の種々の光機能材料に用いることができる。なお、上記希土類錯体の結晶自体も、もちろん同様に光機能材料として用いる

ことができる。

更に、これら希土類錯体の結晶または希土類錯体を含む透明固体担体と、その希土類錯体の中心イオンのf-f遷移または配位子の吸収に対応する励起光を発する発光ダイオードまたは半導体レーザーとを組み合わせた発光装置は、発光効率の高い発光装置として使用することが可能である。

上記の透明固体担体としては、透明ポリマーマトリックスや透明ガラス等を使用することができる。

透明ポリマーマトリックスとしては、ポリメチルメタクリレート、含フッ素ポリメタクリレート、ポリアクリレート、含フッ素ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、含フッ素ポリオレフィン、ポリビニルエーテル、含フッ素ポリビニルエーテル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、及びそれらの共重合体、セルロース、ポリアセタール、ポリエステル、ポリカーボネイト、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン、ナフィオン、石油樹脂、ロジン、ケイ素樹脂などが例示され、好ましくはポリメチルメタクリレート、含フッ素ポリメタクリレート、ポリアクリレート、含フッ素ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリビニルエーテル、及びそれらの共重合体、エポキシ樹脂等を使用することができる。もちろん、これらの2種以上を組み合わせたものであってもよい。

透明ポリマーマトリックスや透明ガラス等に希土類錯体を含有させる場合、その透明性を高めるために、同時に極性溶媒を含ませることもできる。

極性溶媒としては、例えばDMSO-d₆(ジメチルスルホキシド)を用いることができる。

本発明の希土類錯体およびそれを含む透明固体担体は光の変換効率が高く、LEDまたは半導体レーザーとの組み合わせにより新規な発光装置として有用であり、一般照明装置、信号装置、表示装置などへの応用が可能である。

本発明の希土類錯体は、配位子の構造及び／又は希土類原子の種類を変更することにより、発光波長を変化させることができ、任意の波長の発色を得ることができる。

図面の簡単な説明

第1図 本発明に係る希土類錯体の一般式。

第2図 本発明の実施例である希土類錯体と比較化合物の希土類錯体の発光特性の対比表。

第3図 本発明の実施例である希土類錯体と比較化合物の希土類錯体の発光スペクトルのグラフ。

第4図 本発明の実施例である希土類錯体の励起スペクトルのグラフ。

第5図 中心発光波長465nmのInGaN青色LED上にサンプルAをかぶせ、その透過光のスペクトルを測定した結果のグラフ。

第6図 中心発光波長405nmのInGaN紫色LED上にサンプルAをかぶせ、その透過光のスペクトルを測定した結果のグラフ。

第7図 InGaN青色LEDをYAG蛍光体で覆った白色LED上にサンプルAをかぶせ、その透過光のスペクトルを測定した結果のグラフ。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例に基づき、より詳細に説明するが、本発明自体はこれら実施例により限定されないことはもちろんである。

Eu(hfa-H)₃(H₂O)₂錯体の合成

酢酸ユウロピウム (Eu(CH₃COO)₃ : 5g, 12.5mmol) を50mlの蒸留水へ溶かし、ヘキサフルオロアセチルアセトン(hfa) (CF₃COCH₂COCF₃ : 7g, 33.6mmol) を加え、室温で3時間攪拌した。沈澱した固体を濾過、水洗後、メタノールと蒸留水で再結晶を行って目的の錯体 (Eu(hfa-H)₃(H₂O)₂ : 淡黄色) を得た。得られた錯体は示差熱分析 (DSC) により、2水和物であることを確認した。

IR (cm⁻¹) : 3450 (O-H st.), 1650 (C=O st.), 1250~1150 (C-F)

¹⁹F-NMR (アセトン-d₆, 標準物質C₆F₆; ppm) : -78.3 (CF₃)

Eu(hfa-H)₃(TPPO)₂錯体の合成

実施例1で得られた錯体 (Eu(hfa-H)₃(H₂O)₂ : 5.77g) とトリフェニルホスフィンオキサイド (TPPO : 2.97g) を100mlのメタノールに溶かし、12時間加熱還流を行った。12時間後、メタノールを減圧留去により取り除き、白色生成物を得た。この粉体を

トルエンで洗浄し、未反応の $\text{Eu}(\text{hfa-H})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 錯体を吸引ろ過により取り除いた後、トルエンを減圧留去した。得られた生成物をヘキサンで洗浄し、粉体を得た。収量は5.28g、収率は74%であった。

トルエン、ヘキサンの混合溶媒により再結晶を行うことにより、目的の錯体 ($\text{Eu}(\text{hfa-H})_3(\text{TPPO})_2$) を得た。

IR (cm^{-1}): 1650 (C=O), 1250~1150 (C-F), 1125 (P=O)

^{19}F -NMR (アセトン- d_6 , 標準物質 C_6F_6 ; ppm): δ -76.7 (s, C-F)

^1H -NMR (アセトン- d_6 , 標準物質TMS; ppm): δ 7.6 (m, aromatic C-H), 5.4 (s, C-H) 元素分析 ($\text{EuC}_{51}\text{H}_{33}\text{O}_8\text{F}_{18}\text{P}_2$)

実測値 C, 45.94; H, 2.57%

計算値 C, 45.96; H, 2.50%

$\text{Eu}(\text{hfa-D})_3(\text{TPPO})_2$ の合成

実施例2で得られた錯体の重水素化反応は、公知の文献 (Hasegawa, Y.; Murakoshi, K.; Wada, Y.; Yanagida, S.; Kim, J.; Nakashima, N.; Yamanaka, T. J. Phys. Chem. 1996, 100, 10201.) に従い行った。得られた粉体を十分に乾燥し、目的の錯体 ($\text{Eu}(\text{hfa-D})_3(\text{TPPO})_2$) を得た。

$\text{Eu}(\text{hfa-D})_3(\text{TPPO})_2$ を含むポリマーの作成

実施例3で得られた錯体を含むポリマーは、公知の文献 (Hasegawa, Y.; Sogabe, K.; Wada, Y.; Kitamura, T.; Nakashima, N.; Yanagida, S. Chem. Lett. 1999, 35.) に従い調製を行った。

発光特性

$\text{Eu}(\text{hfa-D})_3(\text{TPPO})_2$ を含むPMMAポリマー(A, B)の発光特性を第2図に示す。比較として、文献記載の希土類錯体を含むPMMAポリマー (Hasegawa, Y.; Sogabe, K.; Wada, Y.; Kitamura, T.; Nakashima, N.; Yanagida, S. Chem. Lett. 1999, 35.) (C, D)の発光特性を同じグラフに示す。第2図より、本発明の錯体を含む透明固体担体(A, B)は、文献記載のもの ($\text{Eu}(\text{hfa-D})_3(\text{D}_2\text{O})_2$ を含むPMMA) (C, D)に比べて発光量子収率が飛躍的に向上していることがわかる。

第3図に、各サンプルの発光スペクトルのグラフを示す。縦軸のスペクトル強度は、590nmの発光強度を1として規格化した。励起波長は、錯体の中心イオンである

Eu³⁺のf-f遷移に対応する465nmである。本発明の実施例であるサンプルA (Eu(hfa-D)₃(TPPO)₂を含むPMMA) は、615nm (赤色) の発光強度が相対的に強くなっていることがわかる。また、第3図において注目されるのは、各サンプルのピーク強度比が異なることである。これは、配位子の選択及び添加剤の有無 (多寡) を適宜設計することにより、発光の演色性を或る範囲で調整することができることを示している。

第4図に本発明の実施例であるサンプルA (Eu(hfa-D)₃(TPPO)₂を含むPMMA) の励起スペクトルを示す。465nmの鋭いピークその他、370~450nmにブロードな吸収帯を持っている。465nmは上記の通り中心イオンEu³⁺のf-f遷移によるものであり、370~450nmのブロードな吸収帯は多くのf-f遷移が重なり合ったもの、または配位子によるものと思われる。

第5図は、InGaN青色LEDの上にサンプルA (Eu(hfa-D)₃(TPPO)₂を含むPMMA) をかぶせ、その透過光のスペクトルを測定したものである。InGaN-LEDは、その発光波長の中心が465nmとなるようにその成分変数xを調整したものであり、450~500nmの範囲で発光ピークを有するが、その中で465nmにおいて希土類錯体Eu(hfa-D)₃(TPPO)₂の中心イオンEu³⁺のf-f遷移による急峻な吸収ピークが生じている。また、615nmに大きな発光ピークが現れており、591nm付近及び700nm付近においても小さな発光ピークが現れている。第2図に示した通り、これらは約70%という高い発光効率が得られている。

第6図は、サンプルA (Eu(hfa-D)₃(TPPO)₂を含むPMMA) の370~450nmのブロードな励起光範囲に入るようにInGaN-LEDの成分変数xを調整し、発光波長を405nmとして同様の測定を行った結果である。この場合も同様に、615nm付近に大きなピークが現れ、591nmと700nm付近に小さなピークが現れている。

第7図は、従来の白色LED (InGaN青色LEDをYAG蛍光体で覆ったもの) の上にサンプルA (Eu(hfa-D)₃(TPPO)₂を含むPMMA) をかぶせて同様の測定を行った結果である。465nmにおいてEu³⁺のf-f遷移による吸収ピークが明瞭に認められる。そして、その結果として、615nm付近に大きな発光ピークが現れている。この図から明らかに、このようにして作製される発光装置は、従来の白色LEDにおいて欠けていた赤色成分を補った理想的な白色に近いものとなり、それを用いた光源は非常

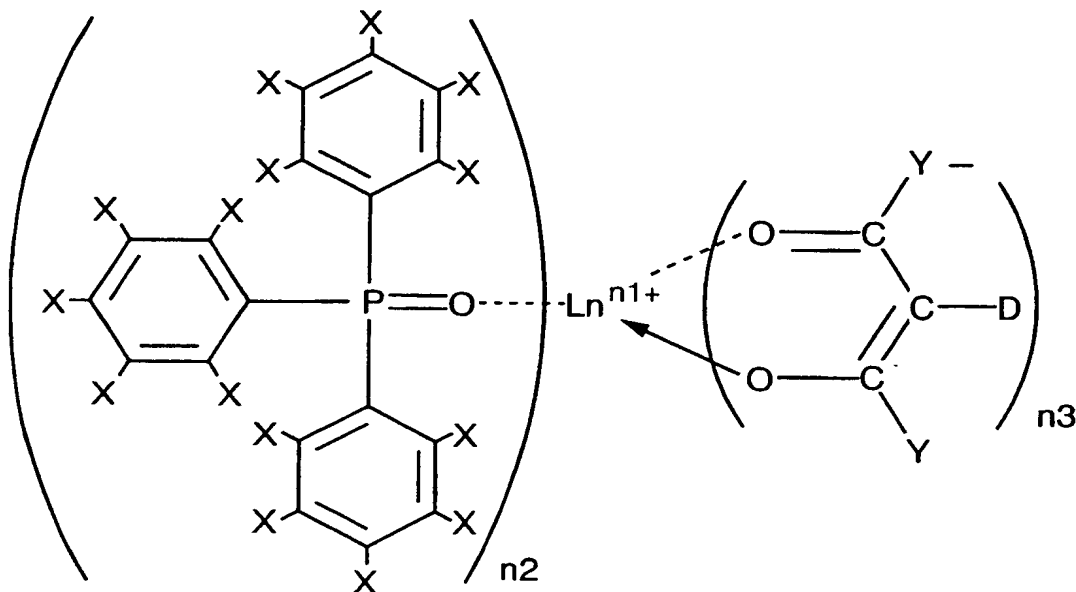
に演色性の高い白色光源となる。これは、手術や商品ディスプレイ等、色識別力或いは演色性が特に必要とされる分野において有用な光源として利用することができる。

本発明に係る希土類錯体はこのような吸光特性を有するため、LEDまたは半導体レーザーをその励起光源として組み合わせることにより、高効率な波長変換光機能材料として有用に利用することができる。特に、第4図に示されるような370～450nmのブロードな吸収帯は、例えばEL等の広帯域発光体との組み合わせに大きな効果をもたらすものと考えられる。

このような波長変換光機能材料、及びそれとLEDまたは半導体レーザーとの組み合わせによる発光装置の有用性については、上記の先の出願（特願2001-135116）において詳細に論じている。本発明に係る希土類錯体及びそれを含む透明固体担体である光機能材料、更にはそれとLED、半導体レーザー及びその他の発光体との組み合わせによる発光装置は、同様の産業的有用性を社会に提供するものである。

請 求 の 範 囲

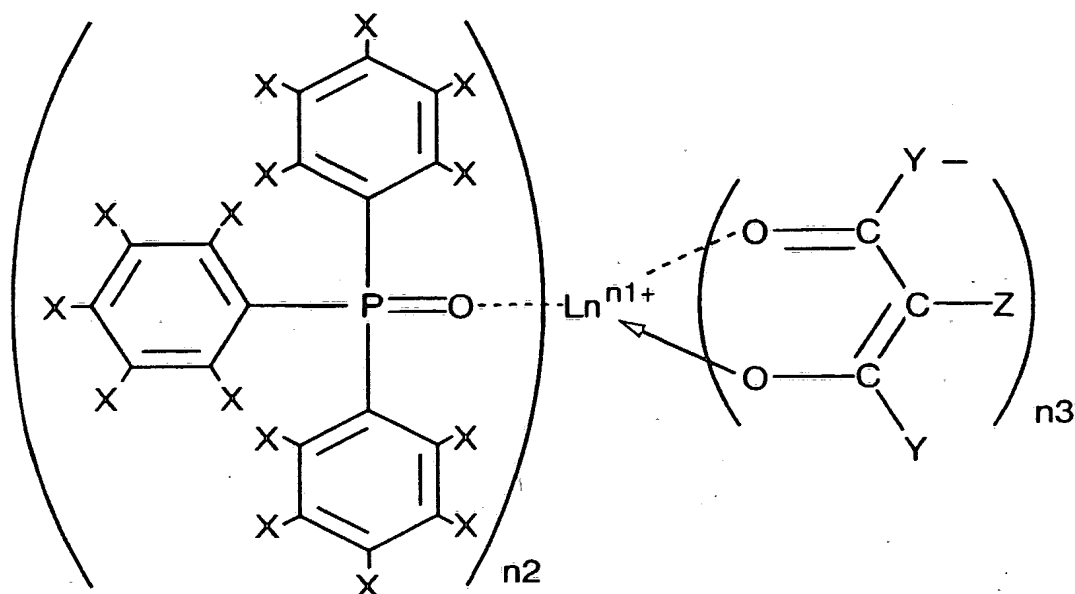
1. 一般式(I)



[式中、Lnは希土類原子を示し、n1は2または3を示す。n2は1または2を示す。n3は1、2、3または4を示す。Xは同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、C₁~C₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基を示す。Yは同一または異なるC₁~C₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基を示す。Dは重水素原子を示す。]で表される、光機能材料用の希土類錯体。

2. 請求項1記載の希土類錯体を含む光機能材料用透明固定担体。

3. 一般式(II)



〔式中、Ln、n1、n2、n3、X、Yは上記と同じであり、Zは水素原子または重水素原子を示す。〕で表される希土類錯体の結晶または該希土類錯体を含む透明固定担体と、該錯体の中心イオン Ln^{n1+} のf-f遷移または該錯体の配位子の吸収に対応する励起光を発する発光ダイオードまたは半導体レーザーとを組み合わせたことを特徴とする発光装置。

4. 上記中心イオン Ln^{n1+} が Eu^{3+} であることを特徴とする請求項3に記載の発光装置。

Fig. 1

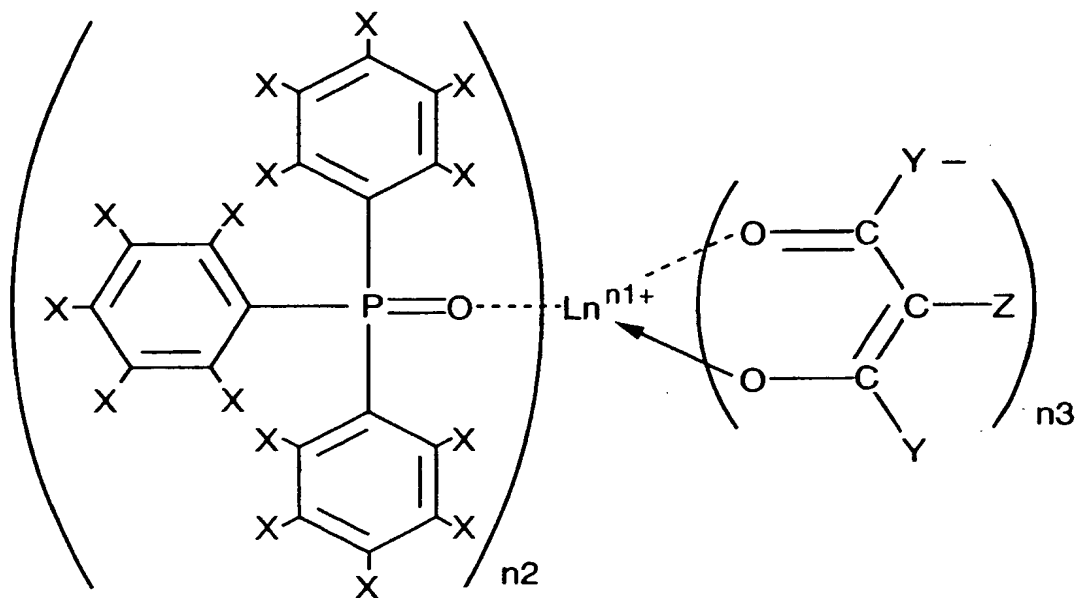


Fig. 2

サンプル	錯体	ポリマー	添加剤	発光量子効率 (%)	発光寿命 (ms)
A	Eu(hfa-D) ₃ (TPPO) ₂	PMMA	なし	71	0.75
B	Eu(hfa-D) ₃ (TPPO) ₂	PMMA	DMSO- <i>d</i> 6	70	0.86
C	Eu(hfa-D) ₃ (D2O) ₂	PMMA	なし	20	0.53
D	Eu(hfa-D) ₃ (D2O) ₂	PMMA	DMSO- <i>d</i> 6	44	0.91

Fig. 3

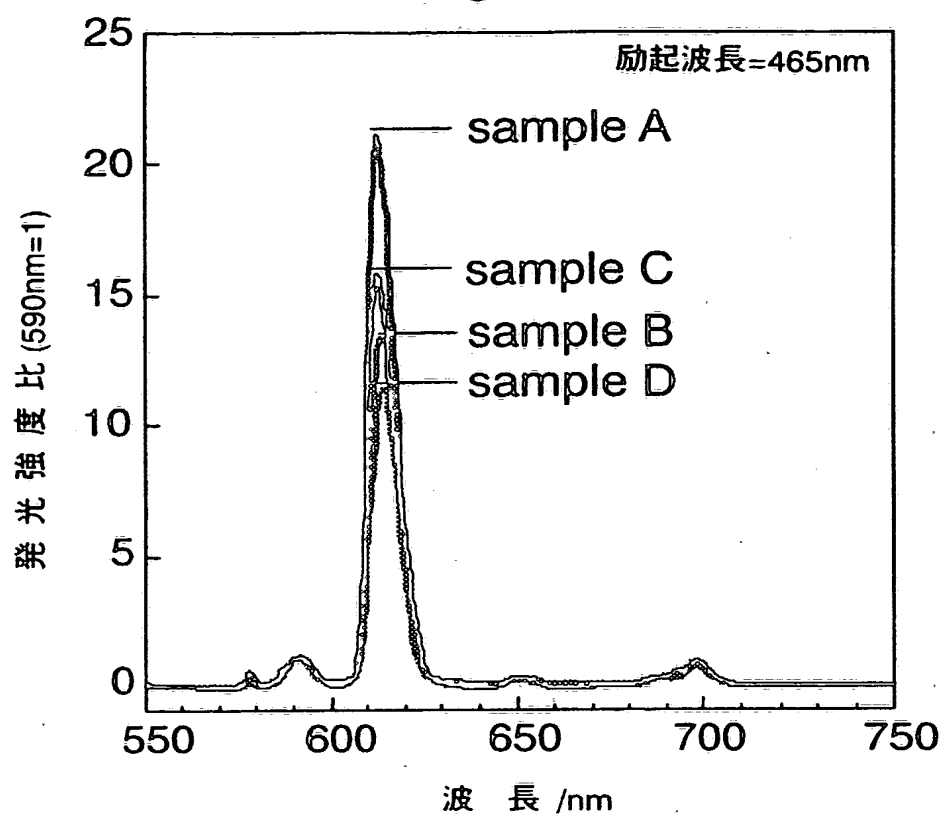


Fig. 4

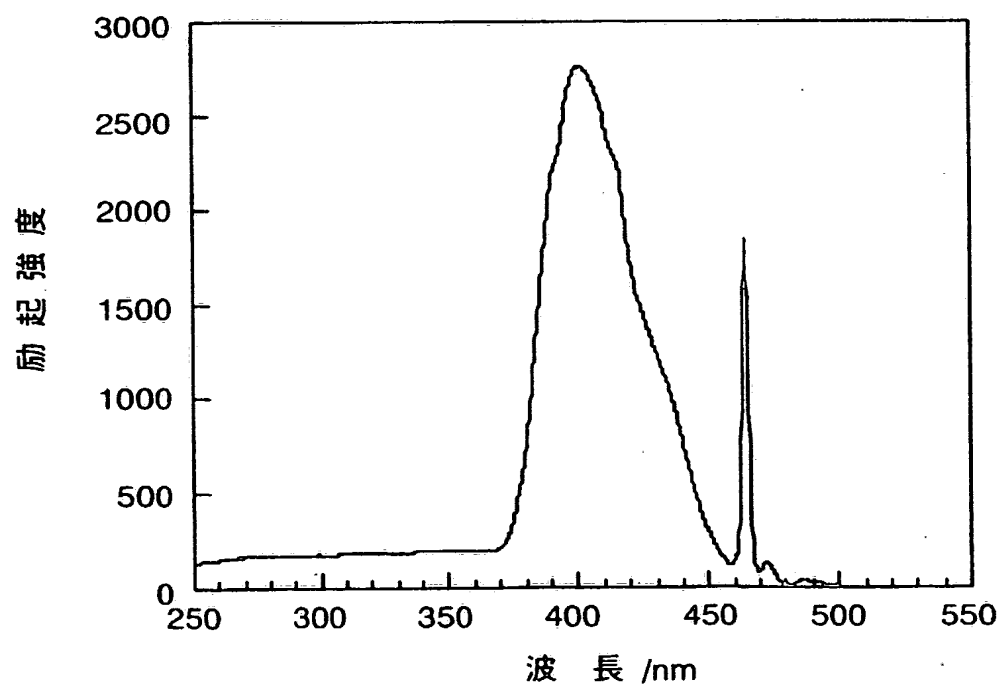


Fig. 5

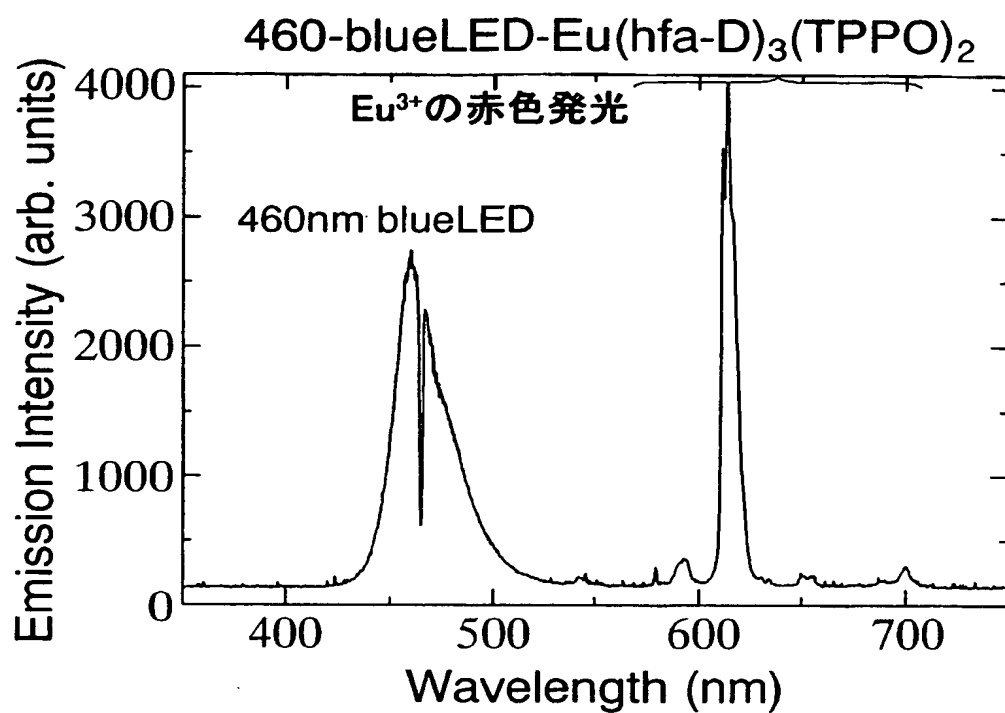


Fig. 6

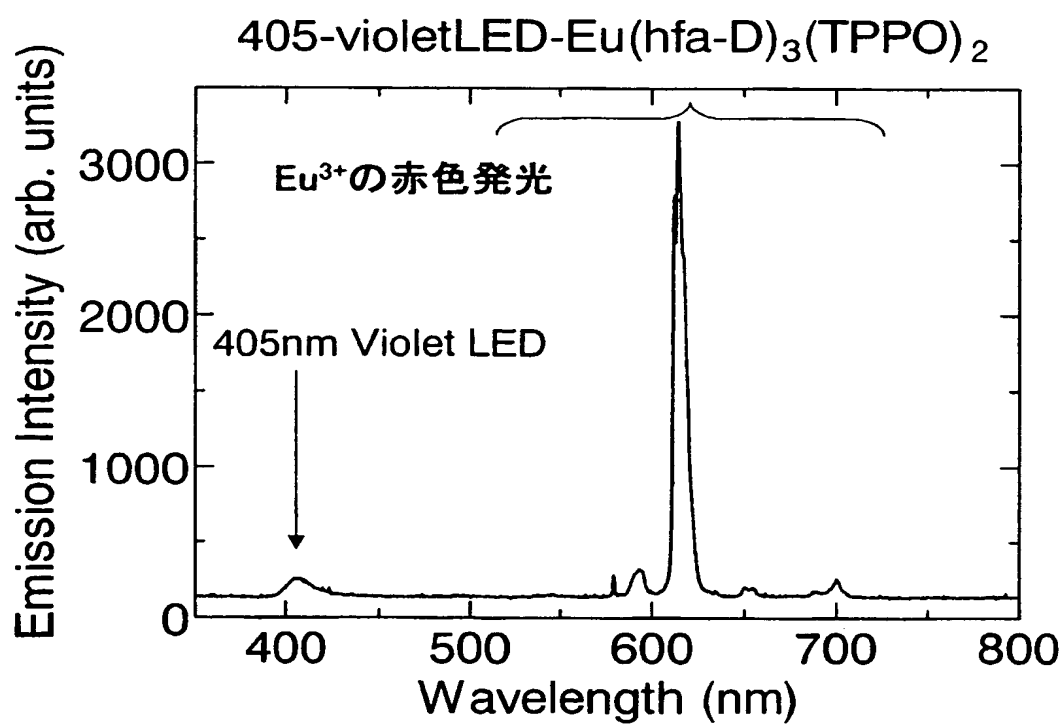
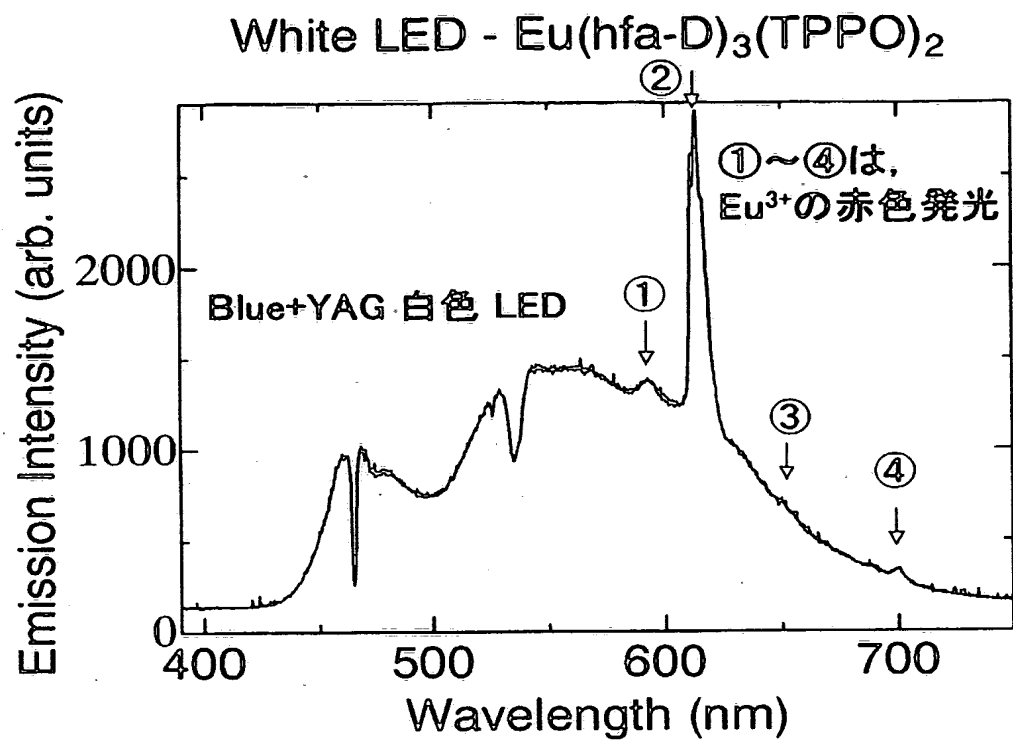


Fig. 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09073

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07F9/53, 5/00, C09K11/06//H05B33/14, F21V9/16, F21Y101:02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07F9/53, 5/00, C09K11/06, H05B33/14, F21V9/16, F21Y101:02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Yasutoshi HASEGAWA et al., "Triphenylphosphine o Yusuru Eu(III) Sakutai no PMMA-chu ni okeru Kohakko Ryoshi Koritsu", Dai 14 Kai Haii Kagobutsu no Hikarikagaku Toronkai Koen Yoshishu, 30 July, 2001 (30.07.01), pages 23 to 24	1-4
X	Masaki YAMAMURO et al., "Hitaisho Gata Europium Sakutai no Gosei to Kyohakko Tokusei", The Chemical Society of Japan Dai 79 Shunki Nenkai Koen Yokoshu I, 15 March, 2001 (15.03.01), page 58	1-4
X Y	US 6165631 A (U.S. Philips Corp.), 26 December, 2000 (26.12.00), Claims & WO 98/39807 A1 & DE 19800983 A1 & EP 896739 A1 & JP 2000-509752 A	3, 4 1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 November, 2002 (11.11.02)Date of mailing of the international search report
26 November, 2002 (26.11.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09073

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 00/31207 A1 (KONINKLUKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.), 02 June, 2000 (02.06.00), Claims & EP 1051453 A1 & CN 1289360 A & US 6410169 B1 & JP 2002-530826 A	3,4 1,2
X Y	JP 63-54465 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 08 March, 1988 (08.03.88), Claims; examples (Family: none)	3,4 1,2
Y	JP 2001-240854 A (Ricoh Co., Ltd.), 04 September, 2001 (04.09.01), Claims; particularly, Claim 8 (Family: none)	1,2

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07F9/53, 5/00, C09K11/06 // H05B33/14, F21V9/16, F21Y101:02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07F9/53, 5/00, C09K11/06, H05B33/14, F21V9/16, F21Y101:02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	長谷川靖哉、他、「トリフェニルホスフィンを有するEu(III)錯体のPMMA中における高発光量子効率」 第14回配位化合物の光化学討論会講演要旨集、2001.07.30、p.23-24	1-4
X	山室正樹、他、「非対称型ユウロピウム錯体の合成と強発光特性」 日本化学会第79春季年会講演予稿集I、2001.03.15、p.58	1-4
X	US 6165631 A(U.S. Philips Corporation) 2000.12.26	3,4
Y	特許請求の範囲 &WO 98/39807 A1 &DE 19800983 A1 &EP 896739 A1 &JP 2000-509752 A	1,2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.11.02

国際調査報告の発送日

26.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

爾見 武志

印

4H

9547

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 00/31207 A1 (KONINKLUKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.)	3, 4
Y	2000.06.02 特許請求の範囲 &EP 1051453 A1 &CN 1289360 A &US 6410169 B1 &JP 2002-530826 A	1, 2
X	JP 63-54465 A (旭化成工業株式会社) 1988.03.08	3, 4
Y	特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2
Y	JP 2001-240854 A (株式会社リコー) 2001.09.04 特許請求の範囲, 特に請求項8 (ファミリーなし)	1, 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)